

4/7/4  
DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000861203

WPI Acc No: 72-21174T/197213

Polyamide reforming - by addn of copper salts of modified polyethylene

Patent Assignee: KANEGAFUCHI SPINNING CO LTD (KANE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 72009750	B						197213 B

Priority Applications (No Type Date): JP 6883412 A 19681114

Abstract (Basic): JP 72009750 B

Copper compounds of modified polyethylene (contng. carboxy gp. and of mol. wt. 2,000-10,000) are added to polyamide or its precursors. The Cu salts pref. contain 0.1 to 10 wt.% of Cu. Prods. have high oxidation resistance and low colouration.

Derwent Class: A17; A23

International Patent Class (Additional): C08G-000/00

C 08 g

25(1) D 41

C 08 k

25(1) A 231.5

C 08 f

25(1) C 111.3

D 01 f

42 D 11

## ⑩特許公報

昭47—9750

④公告 昭和47年(1972)3月23日

発明の数 1

(全4頁)

1

## ⑤ポリアミドの改質法

①特 願 昭43—83412

②出 願 昭43(1968)11月14日

③発 明 者 松井雅男

高槻市北園町7の18

同 戸倉進

大阪市城東区西鳴野5の8

④出 願 人 鐘紡株式会社

東京都墨田区堤通3の3の26

代 理 人 弁理士 水口孝一

## 発明の詳細な説明

本発明は酸化に対する抵抗の大きい安定化されたポリアミドの製造法に関する。一般にポリアミドは酸化に対する抵抗が低く光や高温に曝されると劣化したり着色したりする。このような欠点を防ぐためにポリアミドに安定剤を添加することが知られている。特に銅化合物を極めて微量添加することによりポリアミドに著しい耐酸化性を与えることが出来ることは周知である。更に銅化合物と共に、例えばハロゲン化合物を併用して酸化防止効果を高めたり或いは銅の析出や銅によるポリマーの着色を防ぐことが出来ることも知られている。しかしながら従来用いられている銅化合物にはいくつかの難点があり必ずしも満足すべきものではない。

従来の銅化合物の多くが有している欠点はポリアミド原料又はポリマーとの親和性或いは混合性の悪いことである。ポリアミドの重合原料に銅化合物を添加する場合、例えば塩化銅などは水溶性であるから水溶液で供給することが出来るが重合の進行と共に銅分が析出する傾向がある。一般にポリアミドに対しては有機の銅塩が好ましいことが多いが、有機銅塩はポリアミド原料と相溶性が低いことが多い。例えば、 $\epsilon$ -カプロラクタム(以下CLと記す。)に対して酢酸銅は可溶であるがテレフタル酸銅、アジピン酸銅、セバチン酸銅、

2

安息香酸銅などは難溶である。しかしながら酢酸銅はテレフタル酸銅などにくらべて安定性が低く分解し易いという欠点を有している。更にポリアミドに対して銅化合物を混合する場合には、銅化合物が固形又は極めて低粘度の液体であるため混合がかなり困難でしかも均一性が劣ることが多い。

本発明の目的は耐酸化性にすぐれ、均一性の良い着色の少ないポリアミド組成物を得るためのポリアミドの改質法を提案するにある。

10 本発明のポリアミドの改質法は、ポリアミド又はその出発原料に**変性ポリエチレンの銅化合物**を含有せしめることを特徴とするものである。

上記変性ポリエチレンとはポリエチレンの一部を酸化したり或いはエチレンとカルボキシル基を有するビニルモノマー、例えばマレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸などを共重合して得られるもので主鎖或いは側鎖又は分子末端などにカルボキシル基を有するものである。

変性ポリエチレンの銅化合物(以下銅塩と記す)は、上記カルボキシル基の銅塩すなわちカルボキシル基の水素が銅と置換されたもので、変性ポリエチレンのアルカリ塩と、銅塩とから容易に製造される。例えばカルボキシル基を有するポリエチレンをアルカリ(苛性ソーダ、苛性カリなど)で25 処理してアルカリ塩とし、次に例えば塩化銅、沃化銅或いは硫酸銅などと反応させて変性ポリエチレンの銅塩が得られる。

変性ポリエチレンの銅塩の銅含有量は、変性ポリエチレンのカルボキシル基の量(酸価)やカルボキシル基水素の銅置換率によつて変えることが出来る。通常用いられる変性ポリエチレンの酸価(ポリマー1g中のカルボキシル基を中和するのに必要な苛性カリの量(mg))は5~100特に10~30である。変性ポリエチレン中のカルボキシル基の全量を銅と結合させてもよく、一部だけを反応させてもよい。反応度(カルボキシル基水素の置換率)の異なるものを混合して使用することも出来る。

3

一般に変性ポリエチレンとポリアミドの親和性はカルボキシル基の量によつて変る。カルボキシル基が多い方が親和性が高い。従つて変性ポリエチレン中のカルボキシル基の全量を銅塩にするよりも一部は未反応で残存させることが好ましい。5 変性ポリエチレンはカルボキシル基以外にエーテル結合、エステル結合、アミノ基、酸アミド結合などの基を少量含んでいてもよい。同様にエチレン以外のオレフィン、酸化オレフィン又はビニルモノマーを少量共重合によつて含んでいてもよい。10

変性ポリエチレンの分子量は少なくとも

1000 通常は2000~10000のものがよく用いられる。本発明に用いる変性ポリエチレンの銅塩は少なくとも0.01(重量)%好ましくは0.1~10(重量)%の銅を含有することが必要である。例えば、酸価20の変性ポリエチレンのカルボキシル基の半分を銅(2価)と結合させることにより約0.7%の銅含有率とすることが出来る。

ポリアミドに含有せしめる銅は5ppm以上、通常は10~500ppmである。変性ポリエチレンの銅塩はポリアミドの銅含有量が上記の範囲になるように目的に応じて必要量をポリアミドに添加混合すればよい。通常ポリアミドに添加する変性ポリエチレンの銅塩は0.1(重量)%以上、特に0.2~10(重量)%である。25

本発明方法は従来の方法と組合せて行なうことが出来る。すなわち変性ポリエチレンの銅塩は安定剤として公知の銅化合物を併用してもよい。又従来銅の沈着や析出を防止したり耐酸化性を増大せしめたり或いは着色を減少させる効果がある添加剤として公知のもの、例えば有機及び無機のハロゲン化合物、リン酸及び亜リン酸化合物、フェニル誘導体、アミンやイミダゾールなどのような有機窒素化合物などを併用することが出来る。35

変性ポリエチレンの銅塩をポリアミドに添加する方法は公知の方法でよい。例えば重量原料に混合してもよく重合中に混合してもよくポリアミド重合体に混合してもよい。又銅を多量に含むポリアミドを銅を含まぬポリアミドに混合してもよい。40 重合或いは紡糸工程での酸化を防ぐためにはポリアミド重合原料に混合するのが最もよい。

本発明方法においてポリアミド中に含有せしめる銅化合物は高分子物質であることに1つの特徴がある。変性ポリエチレンの銅塩は極めて容易且 45

4

均一にポリアミドと混合することが出来る。例えば変性ポリエチレンの銅塩の粉末又はペレットをポリアミドペレットと混合し通常の熔融紡糸機で紡糸してもよい。1軸又は多軸のスクリュウ押出機で熔融押出することにより極めて均一な混合が得られる。本発明の銅化合物の融点及び熔融粘度は、その分子量、カルボキシル基の量(酸価)、銅との結合様式(架橋を含む)及び結合量などによつて変わり必要に応じて調節すればよいが、いずれにせよ従来の低分子の銅化合物とは熔融時の流動性が全く異なるものでありポリアミドとの混合が非常に容易に行なわれる。

本発明方法において適用される銅化合物は、ポリアミド原料或いは重合体に対しても良好な親和性を有する。この親和度は残存カルボキシル基の量が多いほど大きく、銅と結合したカルボキシル基の量が多いほど小さい。従つて必要に応じてこの親和性を調節することが出来る。例えば100℃のε-カプロラクタム(以下CLと記す)

100部に対して最大限50部の変性ポリエチレンを溶解することが出来る。加熱熔融されたナイロン塩に対しても変性ポリエチレンはかなり良好な溶解性を示す。熔融ポリアミドに対しても同様であり、例えば最大限30%(重量)程度の相溶性を示す。本発明方法に適用される銅化合物は、充分均一且つ安定にポリアミド又はその原料に混合含有せしめることが出来る。

本発明方法に適用される銅化合物はすぐれた安定性を有している。従来の銅化合物の多くは熔融ポリアミド中で不安定で分解し易いものであり、例えば金属銅又は酸化銅を沈着又は析出せしめたり、ポリアミドを着色せしめる傾向があつた。本発明方法に適用される銅化合物は、ポリアミド中の銅の沈着や着色を低減せしめることが出来る。

更に本発明方法に適用される銅化合物はポリアミドの軟化時の粘着性を低下させる効果がある。一般にポリエチレン或いはその類似物を混合することによりポリアミドの粘着性を低減させることが出来る。この粘着性の低減効果は熔融成型時の離型性の向上や紡糸巻取られた糸の相互膠着を防ぐ目的に非常に有用である。本発明の方法により従来のポリエチレン化合物を使用するよりもかなりすぐれた粘着性の少ないポリアミドを得ることが出来る。

特に本発明の方法はコポリアミドの製造におい

て著しい効果を有する。コポリアミドはホモポリアミドにくらべて酸化による劣化が甚しく且つ粘着性も著しい本発明により容易に粘着性の少ない耐酸化性の大きいコポリアミドを得ることが出来る。

以下実施例によつて本発明を説明する。

#### 実施例 1

エチレン/マレイン酸の共重合体で分子量約4000、酸価15の変性ポリエチレンの粉末10gを200ccの水と混合し苛性カリ60mgを10加え60℃でよく攪拌した。(この変性ポリエチレンは苛性カリを加えると界面活性を示し、かなり水に親和性を示す。次に塩化第2銅(2水塩)100mgを水10ccに溶かして上記変性ポリエチレン(部分カリ塩)の水分散液に加えて60℃で15攪拌した。反応が進行して変性ポリエチレンが銅と結合するにつれて変性ポリエチレンの親水性が減少し、水溶液は無色透明となり変性ポリエチレンは淡青色に着色した。

反応後取出して乾燥した変性ポリエチレンは淡青白色の粉末で、カルボキシル基の約33%が銅と反応して(銅塩となつて)おり、銅の含有率は0.28%であつた。これをP<sub>1</sub>と記す。

前記変性ポリエチレンの銅塩P<sub>1</sub>をCLに対して0.56%(重量)混合し、次に粘度安定剤として酢酸をCLに対して0.25モル%加え以下常法によつて重合し30℃のメタクレゾール中での極限粘度が1.22のナイロン6を得た。これをポリマーP<sub>2</sub>とする。比較のために銅化合物を加えないで同様にして得たナイロン6(極限粘度1.23)をポリマーP<sub>3</sub>とし、銅化合物として酢酸銅(1水塩)50ppmを加えて得たナイロン6(極限粘度1.21)をポリマーP<sub>4</sub>とし、同様に銅化合物としてテレフタル酸第2銅(無水塩)57ppmを加えて得たナイロン6をポリマーP<sub>5</sub>とする。(酢酸銅は加熱したCLに容易に溶解したがテレフタル酸はCLに不溶であつたので攪拌して懸濁状態で重合した)。得た各ポリマーは常法により水洗乾燥し、スクリュウ押出機で280℃で熔融し直接0.2mmのオリフィスから空气中に押出し、冷却、オイルグしながら500m/minで巻取り常温で3.99倍に延伸して15デニール/モノフィラメントの延伸糸を得た。各延伸糸は束ねて約1000デニールとし170℃の空气中に無荷重で12時間放置した後取出して引張試験をして強

度を測定した。この熱処理前の原糸に対する熱処理後の糸の強度の比率を強度保持率(%)で示す。

各ポリマーから得られる糸の保持率を第1表に示す。

第 1 表

ポリマー	銅化合物	銅含有率 (ppm)	強度保持 率(%)
P <sub>2</sub> (本発明)	変性ポリエチレン銅塩	16	92
P <sub>3</sub> (対 照)	ナ シ	0	46
P <sub>4</sub> ( " )	酢 酸 銅	16	88
P <sub>5</sub> ( " )	テレフタル酸銅	16	90

重合後銅を含むポリマーはすべて淡灰紫色に着色していたが着色の程度はP<sub>2</sub><P<sub>5</sub><P<sub>4</sub>の順で強くなつていた。(この着色は重合前に銅化合物と共に、例えば沃化銅を100ppm加えることにより防止出来る。)

次にポリマーP<sub>3</sub>のペレットに対して上記変性ポリエチレンの銅塩粉末1.1%を混合しスクリュウ押出機で熔融混練し前記と同様に紡糸延伸して15デニール/モノフィラメントの糸Y<sub>6</sub>を得た。比較のためは同様にして酢酸銅及び塩化第2銅(2水塩)を夫々100ppm、85ppm混合して紡糸延伸した(そのまま混合は不可能なので酢酸銅はCLに溶かし塩化第2銅は水に溶かしてナイロン6ペレットに含ませ乾燥して用いた)糸をY<sub>7</sub>、Y<sub>8</sub>とする。糸Y<sub>6</sub>は微灰黄色で且つ均一であつたが、糸Y<sub>7</sub>及びY<sub>8</sub>は淡灰紫色でしかも色斑があつた。糸Y<sub>8</sub>の170℃の空气中で12時間処理した時の強度保持率は95%であつた。これに対して対照糸Y<sub>7</sub>の強度保持率は79%、Y<sub>8</sub>の強度保持率は85%であつた。

以上のように本発明の銅塩は重合原料に添加しても、ポリマーに添加してもすぐれた効果を示した。(テレフタル酸銅は適当な溶媒がないのでペレットに混合することは非常に困難である。)

#### 実施例 2

CL90部とヘキサメチレンジアンモニウムイソフタレート10部に少量の酢酸(粘度安定剤)及び0.4%の酸化チタン粉末(顔料)を加えて実施例1とはほぼ同様に重合、紡糸して56デニール/

モノフィラメントの未延伸糸 $Y_{21}$ を得た。同様に重合時に添加剤として分子量6000、酸価18の変性ポリエチレン(エチレン/マイレン酸共重合体) $P_{10}$ を重合原料に対して0.7%加えて未延伸糸 $Y_{22}$ 、変性ポリエチレン $P_{10}$ 0.7%及び酢酸銅を112ppm加えて未延伸糸 $Y_{23}$ 、変性ポリエチレン $P_{10}$ 0.7%及び安息香酸第2銅を177ppm加えて未延伸糸 $Y_{24}$ 、変性ポリエチレン $P_{10}$ のカルボキシル基の半分が銅と結合したものの(実施例1の $P_1$ と同様にして得た銅塩)を

※0.7%加えて未延伸糸 $Y_{25}$ を夫々得た。(銅化合物を含む各糸の銅分は約36ppmである)。

未延伸糸 $Y_{21}$ は糸相互の膠着が甚しく延伸の操作は困難で糸切れが多発した。 $Y_{22} \sim Y_{25}$ の延伸はかなり順調に行なわれた。特に未延伸糸 $Y_{26}$ は延伸中全く糸切れしなかつた。

各未延伸糸を100m/minで巻戻す時の張方及び常温で3.99倍に延伸した延伸糸のフィッシュアイ数及び延伸糸の170℃空气中で12時間処理後の強度保持率を第2表に示す。

第 2 表

未延伸糸 No.	添 加 物		未延伸糸巻戻し張力		延 伸 糸	
	変性ポリ エチレン	銅化合物	最 高 (g)	平 均 (g)	フィッシュ アイ数 (個/10 <sup>4</sup> m)	強度保持率 (%)
$Y_{21}$	0	0	10以上	8	31.5	16.2
$Y_{22}$	0.7	0	2.7	1.9	33.0	17.5
$Y_{23}$	0.7	酢 酸 銅 112ppm	2.5	1.8	19.4	78.1
$Y_{24}$	0.7	安息香酸銅 177ppm	2.5	1.7	11.8	79.3
$Y_{25}$	—	変性ポリエ チレン銅塩 0.7%	2.1	1.5	7.2	82.9

フィッシュアイとはフィラメントの直径が局部的に大きくなったもので糸節又はネップとも言う。上記フィッシュアイの数は本発明者等が特公昭 43-18869号公報において提案した方法、すなわち走行中の糸の直径を電気信号に変えフィッシュアイを電気パルスとして検出計数したもので糸の直径の変化 $\Delta r$ が10 $\mu$ 以上のものを数え、糸速500m/min、測定長10000mで10回測定した平均である。

上記コポリアミドは収縮性が大きく(延伸糸の熱水収縮率約35%)例えば自発巻縮性の複合フィラメントの1成分として適する。本発明の方法

により膠着性及びフィッシュアイの少ないコポリアミドフィラメント又はコポリアミドを1成分とする複合フィラメントが容易に得られた。

実施例では特定のポリアミド及びコポリアミドの例のみを示したが言うまでもなく本発明は公知のあらゆるポリアミド及び公知のポリアミド原料を組合わせて得られるコポリアミドについても適用される。

#### 特許請求の範囲

1 ポリアミド又はその出発原料に変性ポリエチレンの銅化合物を含有せしめることを特徴とするポリアミドの改質法。